

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 43 33 935 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

C 25 F 3/02

B 23 H 3/00

Fechner

⑯ Anmelder:

Fechner, Axel, Dipl.-Ing., 09127 Chemnitz, DE

⑯ Vertreter:

Schneider, M., Pat.-Anw., 09111 Chemnitz

⑯ Erfinder:

gleich Anmelder

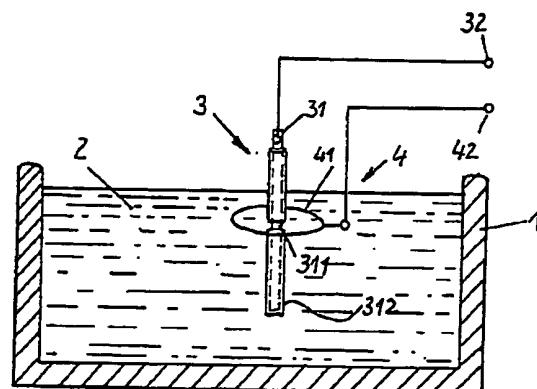
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 40 07 291 C2
DE 38 15 585 C2
DE 28 04 364 A1
DE-OS 14 48 028
DD 2 19 510 A1
EP 04 61 756 A1
SU 17 67 047 A1

⑯ Verfahren und Anordnung zum Ätzen von Edelmetallen

⑯ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Anordnung zum Ätzen von Edelmetallen in einem Elektrolyt unter Wirkung einer elektrischen Spannung zwischen dem Werkstück an der Ätzelektrode und einer Gegenelektrode, wobei der Elektrolyt mit dem zu ätzenden Werkstoff lösliche Salze bildet.

Mit dem Ziel, die Gasbildung an der Werkstückoberfläche zu unterdrücken und einen optimalen Ätzvorgang auch bei Edelmetallen zu gewährleisten, wird als elektrische Spannung zwischen den Elektroden (3, 4) eine zur Null-Volt-Achse asymmetrische Wechselspannung verwendet, deren Frequenz zwischen 0,3 und 30 kHz liegt, bei der das Verhältnis der positiven Ladungsmengen (für die Oxidation) zu den negativen Ladungsmengen (für die Reduktion) zwischen 1,15 und 2,5 eingestellt ist und deren Grundspannungsniveau zwischen 0,4 und 4 Volt einstellbar ist. Die überwiegend dem positiven Spannungsbereich zugeordnete Elektrode wird als Ätzelektrode (3) verwendet.



DE 43 33 935 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02 95 508 014/345

9/31

DE 43 33 935 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Anordnung zum Ätzen von Edelmetallen in einem Elektrolyt unter Wirkung einer elektrischen Spannung zwischen dem Werkstück an der Ätzelektrode und einer Gegenelektrode, wobei der Elektrolyt mit dem zu ätzenden Werkstoff lösliche Salze bildet.

Durch die DE PS 4007291 ist es bekannt, für das Ätzen elektrisch leitende Sondenspitzen aus Hartstoffen, z. B. Wolframdraht; ein Ätzverfahren unter Verwendung einer Wechselspannung zu verwenden. Bei einer Spannung von etwa 5 Volt und einem Strom von $I = 25 \text{ mA}$ wurde in einem Elektrolyten, bestehend aus einer Natronlauge, der Werkstoff zur Bildung einer Spalte in einem begrenzten Bereich des Drahtes abgetragen. Als Wechselspannung wurde die in der Industrie übliche Frequenz von etwa 50 Hz verwendet. Eine hohe Qualität und Maßhaltigkeit der Spalte soll durch ein nachfolgendes Umschalten auf eine Gleichspannung bei niedriger Stromdichte erreicht werden. Das Lösen der Spitzen voneinander unterstützte man durch das Wirken der Schwerkraft des abzulösenden Drahtabschnittes.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens wurde eine symmetrische Wechselspannung verwendet. Die positiven Amplituden entsprachen den negativen Amplituden. Für die Oxidation und Reduktion standen stets gleiche Ladungsmengen für gleichgroße Zeitabstände zur Verfügung.

Dieses Verfahren für das Ätzen von Edelmetallen anzuwenden ist praktisch nicht möglich. Der gewünschte Abtrag von Metall in ökonomisch vertretbaren Zeiträumen bleibt aus. An der zu ätzenden Oberfläche entstehen Gasblaschen, die bereichsweise und zeitweilig das Ätzen an der Oberfläche fast vollständig unterbrechen.

Mit der EP-Patentanmeldung 461 756 wurde zur Herstellung unregelmäßiger Oberflächen unedler Metalle nach dem Ätzverfahren vorgeschlagen, positive und negative elektrische Impulse zu verwenden, deren zeitliche Abstände unterschiedlich sind zwischen dem Übergang von einem negativen zu einem positiven Impuls im Verhältnis zum Übergang von einem positiven zu einem negativen Impuls. Die Größe der Übergänge liegt im Maximum zwischen 0,2 und 5 sec. Diese Unterbrechung der Impulse soll verhindern, daß es an der zu ätzenden Oberfläche in unerwünschter Weise zu starker Erwärmung und zu Gasbildungen kommt.

Unterstützt wird dieser Prozeß Spülvorgänge an der zu ätzenden Oberfläche mit wieder abgekühltem Elektrolyt.

Auch nach diesem Verfahren ist das Ätzen von Edelmetallen nicht unter vertretbaren Bedingungen möglich.

Aus den genannten Gründen verwendete man gemäß DD-Patent 219 510 zum elektrolytischen Polieren von Gold einen überwiegend sauren, sehr aggressiven Elektrolyten bei einer Gleichspannung von etwa 2–20 Volt, einer Stromdichte von 19–100 A/qdm bei einer Temperatur von 50 bis 100°C.

Die depolarisierende Wirkung der Salzsäure und die damit verbundene Form des Abtrages, die zu sehr rauen Oberflächen führt, soll durch die Kombination der Zugabe von Tetrachlorgoldsäure und Gold und durch das Einleiten von Luft eingeschränkt werden.

Der dabei entstehenden Gasblasenbildung versuchte man durch eine hohe Viskosität der Bäder zu begegnen.

Mit diesem Verfahren konnte man zwar Edelmetalle mit ausreichender Geschwindigkeit abtragen, aber in

keinem Falle ein maßhaltiges präzises Arbeiten gewährleisten.

Für das Herstellen von Sondenspitzen oder ähnlich präzisen Werkstücken ist das Verfahren nicht geeignet.

Ziel der Erfindung ist es, qualitativ hochwertige Ätzoberflächen bei ausreichend hoher Ätzgeschwindigkeit herzustellen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, beim Ätzen von Edelmetallen die Bildung von Gasblasen an der zu ätzenden Oberfläche zu vermeiden und eine gleichmäßige, ausreichend intensive Ätzung zu gewährleisten.

Die Verfahrensmerkmale des Anspruches 1 erlauben das Ätzen von Edelmetallen, bei dem die Blasenbildung im Elektrolyt bereits im Ansatz verhindert wird und sich an der Oberfläche des Werkstückes keine Bläschen mit abschirmender Wirkung zum Elektrolyt absetzen können.

Der Ätzvorgang selbst läuft bei Raumtemperatur mit hoher Intensität ab.

20 In der Oxidationsphase werden Halogene atomar frei und reagieren (status nascendi) mit dem Edelmetall.

Die Konzentration von Gasatomen und Gasmolekülen, die für die Bläschenbildung erforderlich ist, wird nicht erreicht.

25 Durch den gewählten Frequenzbereich wird dieser Konzentrationsvorgang in sehr kurzen Zeitabständen unterbrochen.

Das gewählte Verhältnis zwischen Oxidation und Reduktion sorgt einerseits für einen gleichbleibend intensiven Ätzvorgang und für das ausreichend schnelle Binden der überschüssigen Gasatome und Gasmoleküle zwischen den einzelnen Oxidationsphasen.

30 Es hat sich gezeigt, daß dieser Prozeß bei einer ganz bestimmten Spannung und Stromdichte optimal reproduzierbar ist.

35 Da die Vielzahl der Einflußfaktoren nicht genau bestimmbar und ihr gegenseitiges Verhalten nicht mit der notwendigen Präzision berechenbar ist, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Grundspannungsniveau zwischen Ätzelektrode und Gegenelektrode unter Beobachtung des tatsächlich ablaufenden Ätzprozesses einzustellen.

40 Ein optimaler Ätzprozeß läuft unmittelbar vor Beginn der Gasblasenbildung ab. Deutlich sichtbare Schlieren deuten auf eine hohe Dichte des salzhaltigen Elektrolyten und damit auf einen optimalen Ätzvorgang hin.

45 Bei Beginn der Bläschenbildung ist die Grundspannung wieder vollständig abzusinken und nach Beseitigung der Bläschen wieder bis auf das Spannungsniveau vor Beginn der Bläschenbildung anzuheben. Diese Phase ist durch starke Schlierenbildung im Elektrolyten gekennzeichnet.

50 Der Vorgang läuft dann mit der gewünschten hohen Effektivität und Präzision ab.

55 Insbesondere bei der Herstellung von Spitzen an Edelmetalldrähten kann höchste Präzision gewährleistet werden. Anstelle der Einstellung der Grundspannung kann man auch das Verhältnis von Oxidation und Reduktion einstellen. Das ist jedoch nur dann zu empfehlen, wenn das Grundspannungsniveau bereits nahe am Optimum gewählt werden konnte. Das Verfahren ist vorzugsweise für das Ätzen von Edelmetallen und deren Legierungen vorgesehen. Das besagt jedoch nicht, daß es auch für das Ätzen anderer Metalle oder Stoffe geeignet ist.

60 Die Anordnung zur Durchführung des Verfahrens orientiert sich in erster Linie auf die Sicherung und Ein-

stellung der verfahrenswesentlichen Parameter bei niedrigsten Installationsaufwand und einfacher Bedienbarkeit.

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert werden. In den dazugehörigen Zeichnungen zeigen,

Fig. 1: die Arbeitselemente der Ätzanordnung,

Fig. 2: einen Ätzspannungsverlauf mit Rechteckimpulsen,

Fig. 3: einen Ätzspannungsverlauf in modifizierter Sinusform und

Fig. 4: eine Schaltungsanordnung zur Erzeugung der Ätzspannung nach Fig. 3 mit Stellmitteln zum Einstellen der Grundspannung und der Asymmetrie der Spannung.

Die Arbeitselemente der Ätzvorrichtung sind in Fig. 1 schematisch dargestellt. In einem Behälter 1 ist ein flüssiger Elektrolyt 2 gespeichert. Als Elektrolyt 2 kommen alle üblichen neutralen oder unneutralen Formen in Betracht. Gute Ergebnisse wurden mit Elektrolyten erreicht, die aus konzentrierter Natriumchloridlösung und Säurezusätzen (HNO_3) bestehen. Es wird bei Raumtemperatur geätzt.

In diesen Elektrolyt 2 wird die das Werkstück tragende Ätzelektrode 3 von oben eingebracht. Im vorliegenden Fall ist das Werkstück 31 ein Draht 311 aus Edelmetall mit einem Durchmesser von etwa 0,25 mm, dessen Spitze durch den Ätzvorgang ausgebildet werden soll.

Der Draht 311 ist mit einer Lackschicht 312 bezogen, die nur im Bereich der zu ätzenden Spitzen im Abstand von etwa 1 mm unterbrochen ist. Um diesen Bereich herum wird die als Ringelektrode 41 ausgebildete Gegenelektrode 4 positioniert.

Die beiden Elektroden 3, 4 werden über entsprechende Leitungen bei 32, 42 mit einer Wechselspannungsquelle 5 verbunden.

Die Frequenz der Wechselspannung liegt in der Regel im Bereich der hörbaren Frequenzen zwischen 0,3 und 30 kHz. Die Wechselspannung ist um die Nullachse des Spannungsdiagrammes asymmetrisch. Die positiven Ladungsteile Q_{ox} sind größer als die negativen Ladungsteile Q_{re} .

Der Frequenzgang kann aus Rechteckimpulsen — wie sie in Fig. 2 dargestellt sind — oder aus einer modifizierten Sinusform bestehen (Fig. 3).

Die positiven Ladungsteile Q_{ox} der Spannung sind für die Oxationsvorgänge zuständig, während die negativen Ladungselemente Q_{re} den chemischen Prozeß umkehren.

Der in Fig. 3 dargestellte Frequenzgang in der unterschiedlichen, asymmetrischen Form wird bspw. durch eine Schaltungsanordnung nach Fig. 4 erzeugt und eingestellt. Ein einstellbarer Frequenzgenerator 5 erzeugt zunächst eine Wechselspannung mit symmetrischem Frequenzgang.

Die Höhe der Spannung wird durch den ersten Spannungsteiler 6 einstellbar abgenommen. Diese einstellbare Grundspannung wird vom Ausgang 62 des ersten Spannungsteiler 6 über zwei parallele Leiter 71, 72 einem zweiten Spannungsteiler 73 zugeführt, wobei je eine Diode 711, 721 in jedem Leiter entweder die negativen Ladungsteile Q_{ox} im Leiter 71 oder die positiven Ladungsteile Q_{re} im Leiter 72 herausfiltert.

Der Spannungsteiler 73, der ebenfalls einstellbar ist, ist auf diese Weise geeignet, das Verhältnis der positiven zu den negativen Ladungen $Q_{ox} : Q_{re}$ in unterschiedlichen Größen stellbar abzunehmen.

Die von dem zweiten Spannungsteiler 73 abgenommene asymmetrische Wechselspannung wird dem An-

schluß 32 der Ätzelektrode 3 zugeführt.

Die Gegenelektrode 4 ist mit dem zweiten Pol des Frequenzgenerators 5 direkt verbunden.

Als Frequenzgenerator 5 kann entweder ein an sich bekannter Niederfrequenz-Sinus-Generator oder aber auch ein Prozessor mit programmierbarem Frequenzgang und nachgeordnetem Verstärker eingesetzt werden.

Der Ätzvorgang mit dieser asymmetrischen Wechselspannung soll im nachstehenden hypothetisch dargestellt werden. Während der Phase der Oxidation bilden sich an der Grenzschicht zwischen Werkstück 31 und dem Elektrolyt 2 lösliche Salze aus dem Werkstoff des Werkstückes 31 und Elementen des Elektrolyten 2. Gleichzeitig werden Gasatome und Gasmoleküle freigesetzt, die sich mit fortschreitender Zeit zu Gasbläschen sammeln. Diese Gasbläschen setzen sich an der Oberfläche des Werkstückes ab. Sie behindern dadurch den Ätzvorgang an diesem Oberflächenabschnitt.

Erreichen sie eine bestimmte Größe, bewirkt der Auftrieb dieser Bläschen das Lösen von dieser Oberfläche. Die Bläschen steigen nach oben. An der Oberfläche werden die Gase in die Atmosphäre freigesetzt. Dieser Vorgang findet statt, wenn an der Ätzelektrode 3 über einen längeren Zeitraum eine positive Ladung Q_{ox} anliegt.

Wird die Spannung gewechselt, d. h. es liegt eine negative Ladung Q_{re} an, dann wird der Prozeß der Oxidation in eine Reduktion umgewandelt. Die im Elektrolyten 2 befindlichen Salze spalten sich auf. Die Edelmetallionen setzen sich am Werkstück wieder an und die Gasatome verbinden sich ihrerseits mit den Alkalielementen.

Die asymmetrische Form der Wechselspannung führt bei der vorgeschlagenen Frequenzgröße dazu, daß beim Oxidationsprozeß Q_{ox} in der jeweils zur Verfügung stehenden Zeit die Bildung von Gasmolekülen und Gasatomen zwar stattfindet, aber keine Zeit für eine Bläschenbildung bleibt.

Das Wechseln in eine Reduktion hat zur Folge, daß die Gasatome und -moleküle sofort wieder zu Ionen werden.

Die Reaktionen, die unter Beteiligung der Edelmetallionen stattfinden, laufen langsamer ab, so daß — bedingt durch den überschüssigen positiven Ladungsanteil — zwar die Gasbildung praktisch aufgehoben wird, aber der Ätzprozeß als solches zwar im Bereich der Reduktion stagniert, aber nicht vollständig unterbrochen wird. Dieser geschilderte Zustand ist in der Regel auf einen relativ eng begrenzten Abschnitt begrenzt.

Bei einem gewählten Frequenzbereich und bei Festlegung eines durch Erfahrungen optimierten Verhältnisses von Oxidation und Reduktion kann man diesen Bereich dadurch finden, daß man die Grundspannung zwischen Ätzelektrode 3 und Gegenelektrode 4 durch den ersten Spannungsteiler 6 nach Sichtkontrolle der Ätzzone einstellt. Man nähert sich mit der Grundspannung in sehr kleinen Schritten dem Bereich, wo an der Ätzelektrode 3 die Schlierenbildung einsetzt. In der Regel beginnt dieser Prozeß bei etwa 0,4 bis 0,8 Volt. Setzt dabei zufällig die Bläschenbildung ein, muß man sich das erreichte Spannungsniveau merken, schaltet die Spannung ab, beseitigt die Blasen an der Werkstückoberfläche und steigert die Spannung wieder nahe an das vorher gemerkte Niveau heran.

Dieser relativ schmale Bereich ist derjenige, in dem der Ätzvorgang optimal ablaufen kann.

Er ist durch eine starke Schlierenbildung an der Ätz-

stelle gekennzeichnet.

Die Schlieren entstehen durch die hohe Konzentration der Edelmetallsalze in diesem Bereich.

Im folgenden werden zwei Beispiele angegeben, bei denen der Ätzprozeß nahezu optimal gestaltet werden konnte.

1. Versuch

Werkstoff des Werkstückes	PtIr10
Frequenz	2,78 KHz
Oxidation	67%
Reduktion	33%
Elektrolyt	NaCl (konzentrierte Lösung/HNO ₃ , 10%ig)
Ätzspannung	0,78 V
Ätzstromdichte	1,7 A/qcm

2. Versuch

Werkstoff des Werkstückes	Ir
Frequenz	1,95 KHz
Oxidation	56%
Reduktion	44%
Elektrolyt	NaCl/HNO ₃
Ätzspannung	0,8 V
Ätzstromdichte	3,3 A/qcm

Analog zu diesen genannten Parametern lassen sich in den in den Ansprüchen angegebenen Bereichen

- zur Frequenz
- zu dem Verhältnis Oxidation — Reduktion und
- zu einer entsprechenden Stromdichte

für praktisch alle Metalle und Legierungen Parameter auffinden, unter denen ein effektiver Ätzvorgang ausführbar ist.

Die optimalen Ätzparameter lassen sich auf einfache Weise dadurch einstellen, daß man eine für jeden Werkstoff optimale Asymmetrie der positiven und negativen Ladungen einstellt, daß man aus Erfahrungen eine entsprechende Frequenz zuordnet,

daß man in Abhängigkeit von der Größe und Form des Werkstückes eine entsprechende Stromdichte vorgibt und

daß man letztendlich in der beschriebenen Weise unter ständiger Sichtkontrolle der Ätzzone die Grundspannung des Ätzstromes langsam an den optimalen Bereich heranfährt.

Dadurch, daß die Gasbildung an der Oberfläche des Werkstückes in Form der Bläschen praktisch ausgeschaltet wird, entsteht am Werkstück eine maßhaltige, qualitativ hochwertige Oberfläche.

Der gesamte Prozeß findet bei Raumtemperaturen statt. Eine überdimensionale Wärmeentwicklung wird ausgeschlossen und was das wichtigste ist, alle Edelmetalle — einschließlich des Iridiums — sind auf diese Weise gezielt bearbeitbar.

Bezugszeichenliste

1	Behälter
2	Elektrolyt
3	Ätzelektrode --
31	Werkstück
311	Draht
312	Lackschicht (Lachmaske)
32	Anschluß
4	Gegenelektrode
41	Ringelektrode
10	Anschluß
5	Frequenzgenerator
51	Anschlüsse
6	erster Spannungsteiler
61	Eingänge
15	Ausgang
7	Steller für asymmetrische Wechselspannung (Verhältnis Oxidation : Reduktion)
71	Leiter
711	Diode
20	Leiter
721	Diode
73	zweiter Spannungsteiler
731	Eingänge
732	Ausgang
25	Qox Ladung, positiv
	Qre Ladung, negativ

Patentansprüche

1. Verfahren zum Ätzen von Edelmetallen in einem Elektrolyt unter Wirkung einer elektrischen Spannung zwischen dem Werkstück an der Ätzelektrode und einer Gegenelektrode, wobei der Elektrolyt mit dem zu ätzenden Werkstoff lösliche Salze bildet, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrische Spannung zwischen den Elektroden (3, 4) eine zur Null-Volt-Achse asymmetrische Wechselspannung verwendet wird,
 - deren Frequenz zwischen 0,3 und 30 kHz liegt,
 - bei der das Verhältnis der positiven Ladungsmengen (für die Oxidation) zu den negativen Ladungsmengen (für die Reduktion) zwischen 1,15 und 2,5 eingestellt ist und
 - deren Grundspannungsniveau zwischen 0,4 und 4 Volt einstellbar ist, und
 daß die überwiegend dem positiven Spannungsbereich zugeordnete Elektrode als Ätzelektrode (3) verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Frequenz der Wechselspannung zwischen 1,0 und 10 kHz liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der positiven Ladungsmengen zu den negativen Ladungsmengen zwischen 1,2 und 2,0 einstellbar ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundspannungsniveau in Abhängigkeit von der Schlierenbildung im Elektrolyt nahe dem Werkstück manuell eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 1,5 und 3,5 A/qcm beträgt.
6. Anordnung zum Ätzen von Edelmetallen, enthaltend
 - eine Ätzelektrode und eine Gegenelektrode
 - einen mit einem Elektrolyt gefüllten, isolie-

rendem Behälter und
 — eine stellbare Spannungsquelle,
 — zur Durchführung des Verfahrens nach An-
 spruch 1 bis 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß beiden Elektroden (3, 4) ein einstellbarer Fre-
 quenzgenerator (5) als Wechselspannungsquelle
 zugeordnet ist,
 daß zwischen dem Strompfad der Ätzelektrode (3)
 und der Gegenelektrode (4) ein erster stellbarer 10
 Spannungsteiler (6) angeordnet ist und
 daß die Ätzelektrode mit einem zweiten Span-
 nungsteiler (73) verbunden ist,
 — der an der Eingangsseite über zwei zueinan-
 der parallele Leitungen (71, 72) mit dem Aus- 15
 gang (62) des ersten Spannungsteilers (6) ver-
 bunden ist und
 — in jeder der Leitungen (71, 72) eine einseitig
 sperrende Diode angeordnet ist, die bezogen
 auf die Flußrichtung des Stromes gegenein- 20
 ander gerichtet sind.

7. Anordnung nach Anspruch 6, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß die Wechselspannungsquelle ein stell-
 barer Niederfrequenz-Sinus-Generator ist.

8. Anordnung nach Anspruch 6, dadurch gekenn- 25
 zeichnet, daß die Spannungsquelle ein program-
 mierbarer Mikroprozessor mit einem Verstärker
 für die Ausgangssignale ist.

9. Anordnung nach Anspruch 6 bis 7, dadurch ge-
 kennzeichnet,
 daß die Ätzelektrode (3) mit Spannmitteln für 30
 Draht (311) aus Edelmetall ausgestattet ist und
 daß der Draht (311) im nicht zu ätzenden Bereich
 seiner Oberfläche mit einer elektrisch isolierenden
 und gegenüber dem Elektrolyt (2) chemisch resi- 35
 stenten Schicht (312) versehen ist.

10. Anordnung nach Anspruch 9, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß die isolierende und resistente Schicht
 eine Lackschicht (312) ist.

11. Anordnung nach Anspruch 6 bis 11, dadurch 40
 gekennzeichnet, daß der Elektrolyt (2) aus Alkali-
 halogeniden und Zusätzen aus Säuren und Basen
 besteht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

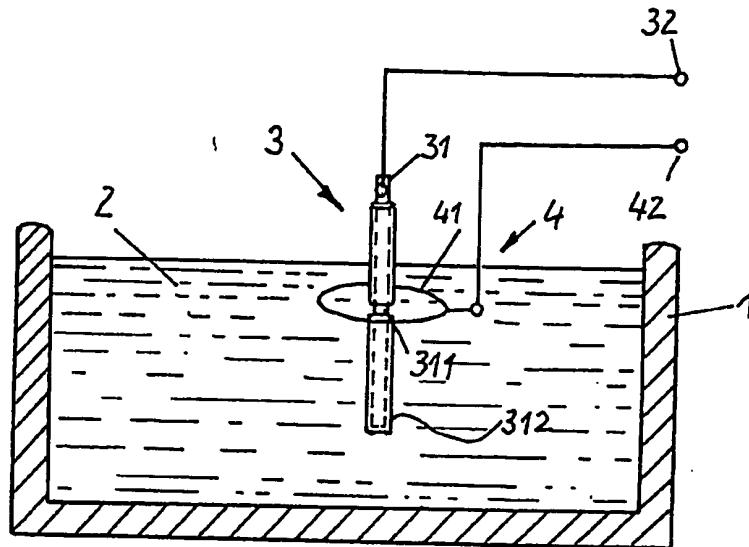


Fig. 1

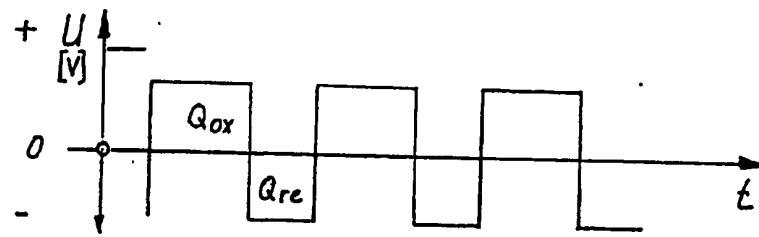


Fig. 2

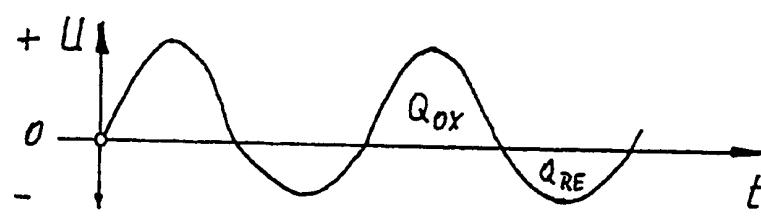


Fig. 3

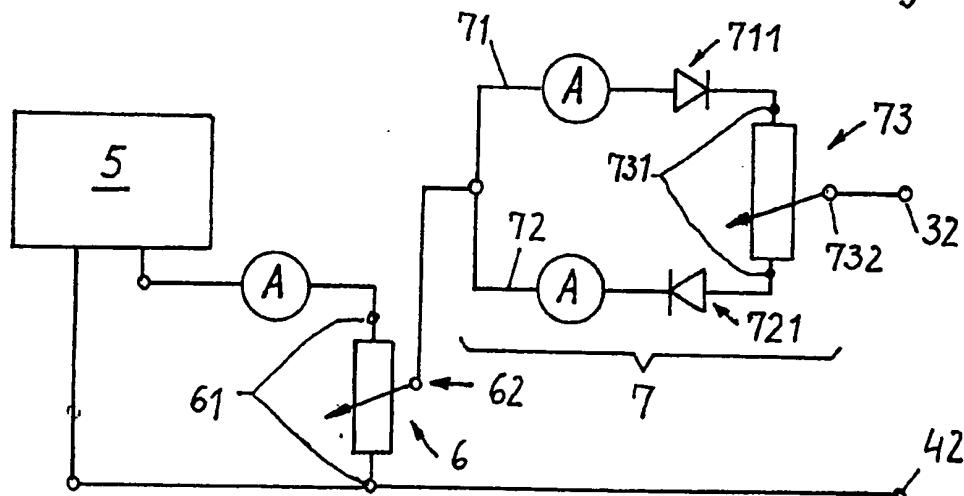


Fig. 4

508 014/345